

4 Grundlagen zum Wachstum metallischer Filme

Adsorption von Teilchen auf Oberflächen, insbesondere das Wachstum dünner metallischer Filme findet oft weit entfernt vom thermodynamischen Gleichgewicht statt, so daß die Struktur des entstehenden Adsorbatfilms in der Regel durch die Kinetik bestimmt wird. Inwieweit das Wachstum dünner Filme von thermodynamischen Größen wie der freien Oberflächenenergie oder der freien Interfaceenergie abhängt oder durch die Kinetik bestimmt wird, hängt davon ab, wie nahe man am thermodynamischen Gleichgewicht arbeitet. Definiertes Filmwachstum verlangt daher genaue Kenntnis der kinetisch kontrollierten Prozesse auf der Oberfläche, z.B. Diffusion auf Terrassen, an Kanten und Stufen sowie zwischen den Lagen.

Diffusionen sind im allgemeinen thermisch aktiviert, ihre Raten folgen der Boltzmann-Statistik.

Grundlegende Überlegungen zu Epitaxie und Metallfilmen finden sich unter anderem bei Orling¹³, Bauer¹⁴ und Brune¹⁷.

4.1 Atomare Prozesse auf Oberflächen

4.1.1 Oberflächendiffusion

Nach dem Auftreffen auf der Oberfläche ist die Wanderung einzelner Teilchen, hier also der Metallatome, der fundamentale Prozeß der Diffusion. Durch ihn entstehen Cluster, Inseln und Lagen. Zunächst unterscheidet man zwei Mechanismen der Diffusion. Nach dem Auftreffen der Teilchen liegt eine sog. transiente Mobilität vor, die dadurch zustande kommt, daß die Adsorbatatome versuchen, ihre transiente Energie, zu der die Adsorptionsenergie als auch die kinetische Energie beitragen, an das Substrat abzuführen. Dies geschieht im allgemeinen innerhalb weniger Sprünge auf der Oberfläche^{15 16}.

Nach vollständiger Abgabe der transienten Energie sind die Teilchen jedoch nicht streng lokalisiert, sondern bewegen sich zwischen benachbarten Adsorptionsplätzen, jedenfalls sofern ihre Energie ausreicht, um die Potentialbarrieren des periodischen Oberflächenpotentials zu überwinden. Man spricht dann von intrinsischer Diffusion, die im Rahmen der Arrhenius-Beziehung

$$D = (va^2/4)\exp(-E/kT) \quad (1)$$

durch den Diffusionskoeffizienten D und einen Exponentialterm beschrieben wird¹⁷.

Sie leitet sich wie folgt ab: Die Sprungrate ν eines Adatoms auf einem periodischen Substrat ist nach der Theorie des Übergangszustandes (TST, transition state theory) gegeben zu

$$\nu = kT/h \exp(-\Delta F/kT) \quad (2)$$

ΔF	=	freie Helmholtz-Energie [kJ/mol]
ν	=	Sprungrate [s^{-1}]
k	=	Boltzmannkonstante [J/K]
h	=	Plancksches Wirkungsquantum [Js]
T	=	Temperatur [K]

Nach Separation von Energie und Entropie erhält man

$$\nu = \nu_0 \exp(-\Delta E/kT) \quad (3)$$

mit $\nu_0 = kT/h \exp(\Delta S/k)$

ν_0	=	Frequenzfaktor oder 'attempt' frequency
ΔE	=	Diffusionsbarriere
ΔS	=	Entropieänderung der Diffusion

Für den eindimensionalen Fall läßt sich der Exponentialterm $\exp(\Delta S/k)$ durch den Quotienten der Zustandssummen in gebundenem Zustand Q_b (Potentialtopf) und Übergangszustand Q_{tr} (Potentialbarriere) ausdrücken¹⁸.

$$\exp(\Delta S/k) = Q_{tr}/Q_b = 1 - \exp(-h\nu_{vib}/kT) \cong h\nu_{vib}/kT \quad (4)$$

woraus folgt, daß $v_0 = v_{\text{vib}}$ ist.

Die mittlere freie Verschiebung eines Teilchens pro Zeiteinheit ist durch die Einstein-Beziehung $\langle \Delta x^2 \rangle = 2Dt$ gegeben. Hieraus ergibt sich für den Diffusionskoeffizienten ¹⁹

$$D = D_0 \exp(-\Delta E/kT) \quad (5)$$

mit

$$D_0 = v_0 a^2 / 2\alpha \exp(\Delta S/k) \quad (6)$$

ergibt sich nach ²⁰ für den Diffusionskoeffizienten D in Abhängigkeit von der Substrattemperatur

$$D = v_0 a^2 / 2\alpha \exp(\Delta E/kT) \quad (7)$$

- a = Sprungdistanz
- v_0 = Frequenzfaktor
- E = Aktivierungsenergie der Diffusion
- α = Symmetriezahl = 2 für zweidimensionale Systeme

Experimentell läßt sich D zum Beispiel durch Feldemissionsexperimente bestimmen ^{21 22}.

Näherungsweise beträgt die Aktivierungsenergie für die Oberflächendiffusion ΔE häufig etwa 10 % der Adsorptionsenergie, für Metalle also ca. 2 - 4 eV. Ist ΔE kleiner als die thermische Energie des Substrats kT so kann sich das Adsorbat völlig frei auf der Oberfläche bewegen. Bei niedrigen Temperaturen ($\Delta E > kT$) sind die Adatome an den Adsorptionsplätzen lokalisiert, eine Bewegung findet nur durch das Springen von Adsorptionsplatz zu Adsorptionsplatz statt.

Von bestimmten Metall-Metall-Systemen ist bekannt, daß das Adsorbat selbst bei Temperaturen deutlich unter 300 K mobil ist, wie Feldionenmikroskopie-Studien ^{23 24 25} und STM-Untersuchungen belegen

Das periodische Potential auf der Oberfläche führt zu Vorzugsrichtungen der Bewegung der Atome, da diese entlang der Richtung mit niedrigster Korrugation springen. Dies ist vor allem für stark anisotrope Oberflächen von Bedeutung.

4.1.2 Keimbildung und Inselwachstum

Das einfachste Szenario geht davon aus, daß zwar einzelne Atome auf der Oberfläche mobil sind, sobald jedoch durch Zusammentreffen zweier Atome ein Dimer entsteht, bleibt dieses als stabiler Nukleationskeim lokalisiert. Des weiteren wird bei diesem Modell aufgrund der hohen Aktivierungsenergie die Desorption ins Vakuum vernachlässigt. Weitere auf der Oberfläche befindliche und oder auftreffende Atome lagern sich an die entstandenen Nukleationszentren an und bilden Inseln. Während der Deposition auf die Oberfläche entstehen so lange Dimere, bis deren Dichte in etwa der an Monomeren auf der Oberfläche entspricht. Danach werden die Wahrscheinlichkeiten, daß ein Teilchen ein Monomer (Dimerbildung) bzw. ein Dimer (Trimerbildung) trifft, gleich groß. Weiteres Aufdampfen führt dann vor allem zu Wachstum der Inseln, wobei sich die Inseldichte nicht mehr ändert, da die ankommenden Atome mobil genug sind, um mit höherer Wahrscheinlichkeit auf eine Insel als auf ein einzelnes Atom zu treffen. In diesem einfachen Bild werden die Mobilität kleiner Cluster sowie das Ablösen von Teilchen von den Inselrändern vernachlässigt. Tatsächlich gibt es für diesen Idealfall ein experimentelles Beispiel, nämlich Ag auf Pt(111) bei 75K¹⁸.

So kann ein Dimer oder Oligomer entweder zerfallen oder weitere Teilchen anlagern und wachsen. Als kritische Keimgröße i definiert man die Größe, bei der die Wahrscheinlichkeit des Wachsens und die des Zerfalls gleich groß sind. Sie hängt von der Substrattemperatur sowie von der Wechselwirkungsenergie benachbarter Atome in einer Insel ab und läßt sich u.a. durch die Verteilung der Inselgrößen bestimmen. Kritische Keime, die durch Anlagerung weiterer Atome in stabile Keime übergegangen sind, bilden schnell größere Inseln, indem sie Atome aus ihrer Umgebung "einfangen". In der Folge verarmt die Umgebung einer Insel an Adatomen; hier können sich keine weiteren Nukleationskeime bilden. Die Verarmungszone um eine Insel definiert somit das Minimum des mittleren Keimabstands und kann als mittlere freie Weglänge eines mobilen Teilchens auf der Oberfläche angesehen werden, bevor dieses sich entweder an eine bestehende Insel anlagert oder einen neuen Nukleationskeim bildet. Ab einer gewissen Inseldichte - bildlich gesprochen, wenn die Verarmungszonen zusammenstoßen - werden keine weiteren Inseln mehr gebildet, die Inseldichte erreicht hier ihren Maximalwert. Mit zunehmender Deposition von Atomen wächst lediglich die

Inselgröße. Mit dem Zusammenwachsen von Inseln nimmt die Inseldichte schließlich wieder ab. Es ist somit verständlich, daß für ein gegebenes Metall-Metall-System die Substrattemperatur sowie die Aufdampfrate die Inseldichte und damit das Wachstum des Films entscheidend beeinflussen. (zu Inselbildung, Keimgröße und kritischen Keimen siehe auch ^{26 27 28 29 30}).

4.1.3 Inselformen

Grundsätzlich unterscheidet man zwischen kompaktem und dendritischem Wachstum. Auf isotropen Oberflächen ist die Inselform insbesondere von der Wechselwirkungsenergie zwischen den Adsorbatteilchen, d.h. von der Mobilität an den Inselrändern abhängig. Bei ausreichender Beweglichkeit wird ein auftreffendes Teilchen am Inselrand diffundieren, bis es einen hochkoordinierten Adsorptionsplatz findet. Dies führt zu kompakten Inseln. Wird dagegen das Adatom an der Stelle gebunden, an der es auf die Insel trifft, entstehen dendritische Strukturen. Hexagonale Oberflächen zwingen aufgrund ihrer kristallographischen Vorzugsrichtungen den Inseln oft eine dendritische Struktur in Form eines Y auf, in dem die Arme 120° zueinander stehen. Beispiele hierfür sind: Ag/Ag(111) oder Pt/Ru(0001). Hingegen sind Inseln auf quadratischen Gittern typischerweise kompakt, da die Atome entlang des Inselrandes lateral nur einfach koordiniert sind und damit die Diffusion mit der an Stufenkanten vergleichbar ist ^{31 32 33}.

Da die Mobilität an den Inselrändern eine entscheidende Rolle spielt, ist die Art des Wachstums der Filme natürlich stark von der Substrattemperatur abhängig.

4.1.4 Stufenkanten und Fehlstellen

Alle bisherigen Überlegungen sind von der Annahme einer perfekten, defektfreien Oberfläche ausgegangen, d.h. von rein homogener Keimbildung. Reale Oberflächen weisen dagegen eine Vielzahl von Defekten auf. Neben Stufen sind hier vor allem Punktdefekte, Schraubenversetzungen und Verunreinigungen zu nennen. Diese Defekte stellen für auf der Oberfläche diffundierende Teilchen oft Potentialmulden dar, an denen die Anlagerung bevorzugt ist; man spricht von heterogener Keimbildung. Wie bei der homogenen Keimbildung entsteht auch bei der heterogenen aufgrund des effektiven Einfangs der diffundierenden Adatome eine Verarmungszone um die Keime. Ist diese Verarmungszone an Stufenrändern größer als die Terrassenbreite zur nächsten Stufe, so findet keine homogene Keimbildung auf den Terrassen mehr statt. Statt dessen werden die Teilchen an den Stufenkanten angelagert, so daß die Stufenkanten quasi über die Oberflächen wandern, ohne daß sich ihre Anzahl dabei ändert (step-flow-growth) ³⁴.

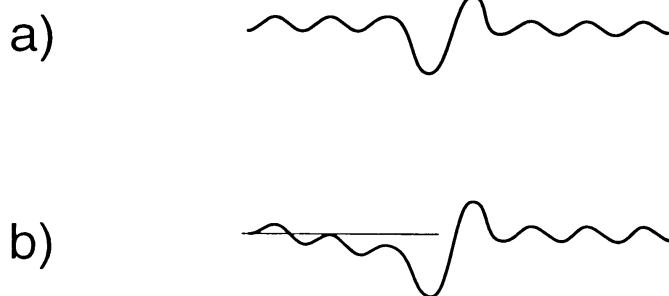
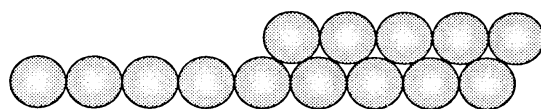


Abb. 6: schematische Darstellung:

- a) Einfluß der Stufe auf das Oberflächenpotential,
 b) Einfluß der Stufe bei attraktiver Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat

Abbildung 6 zeigt schematisch den Einfluß einer Stufe auf das Oberflächenpotential, wobei der exakte Verlauf davon abhängt, ob es sich um Substratstufen oder Inselränder handelt, sowie von der Art der Wechselwirkung zwischen Adatomen und Stufen bzw. Inseln. Für attraktive Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Stufenkante wurde von Schwoebel der in Abbildung 6a gezeigte Verlauf vorgeschlagen ³⁵, und von Wang experimentell bestätigt ³⁶.

Zusätzlich zu dem beschriebenen Potentialverlauf ist auch die höhere Koordination der Adatome an Stufenkanten im Vergleich zu Terrassen zu berücksichtigen.

Neben dem attraktiven Potential an aufsteigenden Stufen kommt es oft zu einem repulsiven Potential auf der absteigenden Stufe, der sog. in Abbildung 7 dargestellten Schwoebel-Barriere E_S .

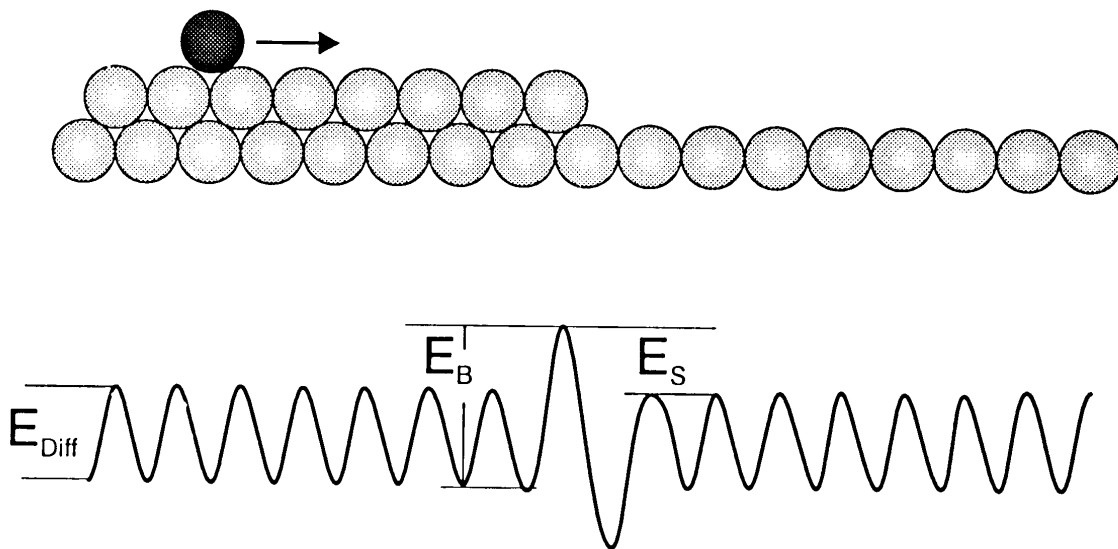


Abb. 7 : schematische Darstellung der Schwoebel-Barriere durch Modulation des Oberflächenpotentials an einer Stufenkante

Von Schwoebel 1969 beschrieben²³ wurde sie von Ehrlich und Hudda bereits 1966 experimentell beobachtet³⁷.

Sie ist definiert als Differenz zwischen der Diffusionsbarriere E_{diff} und der Potentialbarriere E_B an der Stufenkante.

$$E_S = E_B - E_{diff}$$

Solange die thermische Energie der Adatome nicht ausreicht, die Schwoebel-Barriere zu überwinden, kann sie dazu führen, daß dreidimensionales Wachstum auftritt. Aus thermodynamischen Gründen sollte bei Homoepitaxie Lagenwachstum zu erwarten sein (siehe unten). Für das bereits erwähnte System Ag/Ag (111) findet man jedoch bei Raumtemperatur ausgeprägtes 3-D-Wachstum, erst bei höheren Temperaturen erfolgt Lagenwachstum³⁸.

4.2 Dreidimensionales Wachstum

Prinzipiell unterscheidet man beim Wachstum epitaktischer Metallfilme auf Metallsubstraten drei Wachstumsmodi, die in Abbildung 8 schematisch dargestellt sind:

Das reine Lagenwachstum, bei dem sich jede Lage vollständig schließt, bevor eine weitere aufwächst (Frank-van der Merwe-Wachstum (FM)), das reine Inselwachstum, bei dem von Beginn an dreidimensionale Strukturen aufwachsen (Volmer-Weber-Wachstum (VW)) und das Lage-Insel-Wachstum, bei dem auf der abgeschlossenen Monolage dreidimensionale Inseln entstehen (Stranski-Krastanov-Wachstum (SK))

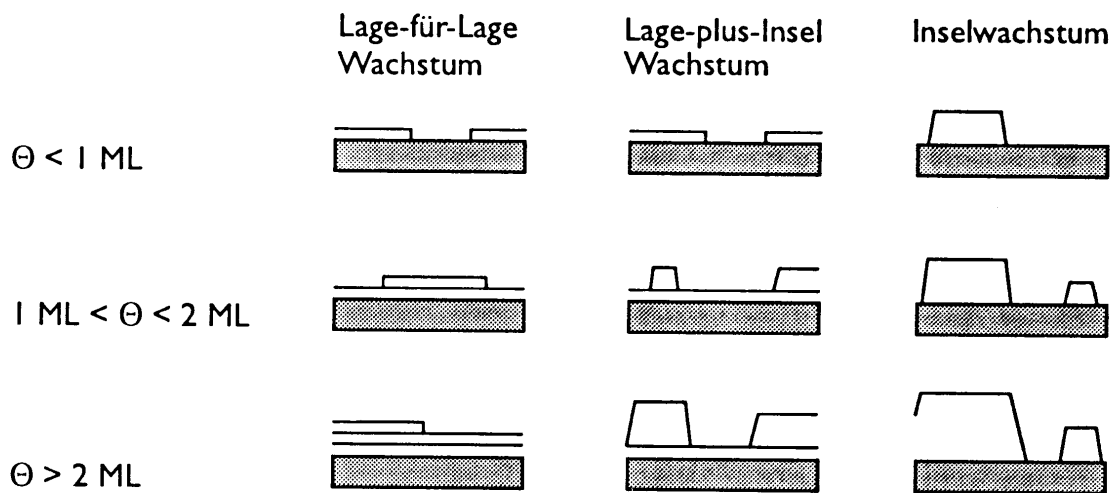


Abb. 8: schematische Darstellung der verschiedenen Wachstumsmodi für Metall-Metall-Systeme

Diese Einteilung geht von rein thermodynamischen Argumenten für das Filmwachstum aus, d.h. so lange keine kinetischen Parameter berücksichtigt werden müssen, kann der Wachstumsmodus allein mit Oberflächen- bzw. Grenzflächenenergien erklärt werden. Man geht von folgendem Zusammenhang aus³⁹:

$$\delta = -\sigma_B + \sigma_A + \sigma_I$$

- σ_B = Oberflächenenergie des Substrats
- σ_A = Oberflächenenergie des Adsorbats
- σ_I = Grenzflächenenergie

Für $\delta \leq 0$ ist die Ausbildung einer geschlossenen Lage zu erwarten,
für $\delta > 0$ ein 3-D-Wachstum.

Für ein Lage-für-Lage-Wachstum (FM) muß δ für jede neue Schicht die Bedingung $\delta \leq 0$ erfüllen. Dies ist nur für homoepitaktische Systeme zu erwarten, da hier die Grenzflächenenergie Null sein sollte.

σ_I spielt in der Heteroepitaxie eine entscheidende Rolle, ist aber experimentell schwer zugänglich. Dennoch lassen sich bei Kenntnis von σ_A und σ_B verschiedene Aussagen treffen:

$\sigma_A > \sigma_B \Rightarrow$ Volmer-Weber-Wachstum (sofern die Grenzflächenenergie den Effekt nicht überkompensiert),

$\sigma_A < \sigma_B \Rightarrow$ Frank-van der Merwe oder Stranski-Krastanov-Wachstum (ebenfalls unter Vernachlässigung von σ_I)

Aufgrund der Größenunterschiede von Substrat- und Adsorbatatomen in der Heteroepitaxie sind Gitterfehlpassungen zu erwarten, denen das System auszuweichen sucht.

4.2.1 Abbau von Gitterspannung

Wie im vergangenen Kapitel erläutert wird für heteroepitaktische Systeme kein reines Lagenwachstum erwartet. Dennoch findet man experimentell öfter Frank-van der Merwe-Wachstum, was auf den Einfluß der Kinetik zurückzuführen ist (siehe Kapitel 4.1.)⁴⁰. Im allgemeinen zeichnen sich heteroepitaktische Adsorbat-Substrat-Systeme durch unterschiedliche Strukturparameter der Komponenten aus. Selbst bei gleicher Gittersymmetrie kommt es aufgrund der unterschiedlichen Gitterkonstanten von Adsorbat und Substrat zu Gitterfehlpassungen, sogenannten „misfits“, die zu Verzerrungen, uniaxialen oder isotropen Kompressionen oder Expansionen führen.

Wichtig ist auch zu wissen, nach wievielen Lagen das Adsorbat in seiner eigenen Gitterstruktur weiterwächst^{41 42}.

Der Gittermisfit wird hierbei definiert als der Quotient

$$f = (b-a)/a,$$

wobei b die Gitterkonstante des Adsorbats ist und a die des Substrats. Obwohl Parameter wie die Kompressibilität des Adsorbats oder die Stärke der Bindung zum Substrat berücksichtigt werden müssen, kann man dennoch einen sogenannten kritischen misfit definieren und gibt

seine Größe mit 9% Gitterfehlpassung an. Man geht davon aus, daß bis zum kritischen misfit f_k von 9% das Adsorbat zunächst mit der Gitterkonstante des Substrats aufwächst (Pseudomorphie), bei Werten zwischen 9% und 14% (Grenz-misfit) wird bei niedriger Temperatur ebenfalls ein pseudomorphes Wachstum beobachtet, da die Dislokation von Teilchen aus der pseudomorphen Struktur immer noch einer Aktivierungsenergie bedarf. Bei noch größerer Gitterfehlpassung (misfit > 14%) wird das Adsorbat Filme in seiner eigenen Struktur bilden, das Substrat hat lediglich die Rolle des Trägermaterials.

Für Gitterfehlpassungen unterhalb des kritischen Wertes f_k sind die erste Monolage und das Substrat isomorph, d.h. sie besitzen äquivalente Gitterkonstanten. Es existieren idealerweise keine Fehlstellen in der ersten Monolage, die Bindung an das Substrat ist verhältnismäßig stark. Unter diesen Bedingungen wächst die zweite Lage analog der ersten, da die Parameter vergleichbar sind. Die starke Abweichung von der eigenen Gitterkonstante des Adsorbats, die bei dünnen Filmen möglich ist, läßt sich mit steigender Filmdicke nicht beliebig fortsetzen; die Energie, die zur Expansion oder Kompression eines Gitters nötig ist, wird mit steigender Lagenzahl sehr groß. Es ist daher unmöglich, makroskopisch dicke Schichten per Filmwachstum zu erzeugen, wenn der misfit zwischen Substrat und Film größer als 0.1% ist.

Filmwachstum ist daher ab einer gewissen Dicke zwangsläufig mit Relaxationserscheinungen verbunden. Erst nach deren Abklingen kann die adsorbateigene Gitterkonstante erreicht werden. Diese Relaxation kann auf verschiedene Arten erfolgen. So kann es zu Domänenstrukturen kommen, in denen Regionen guter Anpassung vorliegen, die durch Domänenwände getrennt sind; diese stellen eindimensionale, lineare Defekte dar.

Ferner ist es möglich, daß der Adsorbatfilm in z-Richtung, also senkrecht zur Substratoberfläche, relaxiert und dadurch eine wellige Struktur aufweist. Moiré-Strukturen entstehen im Fall eines homogenen Spannungsabbaus im Adsorbatfilm, falls die laterale Wechselwirkung zwischen den Adatomen mit der Adsorbat-Substrat-Bindung vergleichbar bzw. größer wird. Das Adsorbat kann dann bereits in den ersten Lagen mit seiner eigenen Gitterkonstante aufwachsen. Die Moiré-Strukturen entstehen durch einfaches Übereinanderlegen von Adsorbat- und Substratgitter, wobei gewisse Rotationen beider Gitter zueinander vorteilhaft sein können.